

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-72480

(P2002-72480A)

(43)公開日 平成14年3月12日(2002.3.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 2 H 0 9 6
257/00		257/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 1 1
5/09		5/09	4 J 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-264529(P2000-264529)

(22)出願日 平成12年8月31日(2000.8.31)

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 新田 和行

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(72)発明者 佐藤 和史

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(74)代理人 100071825

弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 解像性及び耐エッチング性に優れ、サーマルフロープロセスにより単位温度当りの寸法変化量が小さいレジストパターンを与えることができ、かつ経時安定性の良好なポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) その中に存在するフェノール性水酸基若しくはカルボキシル基の少なくとも一部の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン系共重合体の少なくとも1種からなる基材樹脂成分、(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 架橋性ポリビニルエーテル化合物、(D) 炭素原子と酸素原子と水素原子のみから構成されたカルボン酸及び(E) 有機アミンを含有してなるポジ型レジスト組成物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) その中に存在するフェノール性水酸基若しくはカルボキシル基の少なくとも一部の酸素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン系共重合体の少なくとも1種からなる基材樹脂成分、(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 架橋性ジビニルエーテル化合物、(D) 炭素原子と酸素原子と酸素原子のみから構成された有機カルボン酸及び(E) 有機アミンを含有してなるポジ型レジスト組成物。

【請求項2】 (A) 成分100質量部当り、(C) 成分0.1~25質量部、(D) 成分0.01~5質量部及び(E) 成分0.01~1質量部含有する請求項1記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 (A) 成分の酸解離性基が低級アルコキシアルキル基、第三級アルコキシカルボニル基、第三級アルコキシカルボニルアルキル基、第三級アルキル基及び環状エーテル基の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 (A) 成分が、(a₁) その中に存在するフェノール性水酸基の一部の酸素原子がアルコキシアルキル基の中から選ばれる少なくとも1種の酸解離性基で置換されたポリヒドロキシスチレンと、(a₂) その中に存在するフェノール性水酸基の一部の酸素原子が第三級アルコキシカルボニル基、第三級アルキル基及び環状エーテル基の中から選ばれる少なくとも1種の酸解離性基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物からなる請求項1、2又は3記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】 (a₁) と(a₂) との混合比が質量比で2:8ないし9:1である請求項4記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項6】 (C) 成分が、一般式

$$X-(O-CH=CH_2)_n$$

(式中のXは2~4個の水酸基をもち、かつ酸素原子で中断されていてもよい炭化水素基から少なくとも2個の水酸基を除いた残基、nは2~4の整数である) で表わされるジビニルエーテル化合物である請求項1ないし5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項7】 一般式中のXが炭素数1~8の直鎖状又は枝分れ状アルキレン基又は炭素数4~6の脂環式基を有する炭素数6~8のアルキレン基である請求項6記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項8】 (D) 成分が未置換又は水酸基で置換された飽和若しくは不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸及び芳香族カルボン酸の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし7のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項9】 未置換又は水酸基で置換された飽和若しくは不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸及び芳香族カルボン酸が、マレイン酸、マロン酸、ドデカン酸

及びサリチル酸である請求項8記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項10】 (E) 成分が第二級又は第三級脂肪族アミンである請求項1ないし9のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項11】 第二級又は第三級脂肪族アミンがジアルカノールアミン又はトリアルカノールアミンである請求項10記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、乾燥してレジスト膜を設ける工程、マスクパターンを介して上記レジスト膜を露光させる工程、露光後のレジスト膜を加熱処理する工程、次いでレジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程、このレジストパターンを加熱してフローさせることによりレジストパターンサイズを現像直後のサイズより縮小させる工程からなるレジストパターン形成方法。

【請求項13】 単位温度当りの寸法変化量が15nm/℃以下のレジストパターンを形成させる請求項12記載のレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、解像性及び経時安定性が良好で、かつサーマルフロープロセスにより、単位温度当りのサイズの変化量が小さくコントロールされたレジストパターンを与えるポジ型レジスト組成物及びそれを用いてレジストパターンを形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近、感光剤としてナフトキノンジアドスルホン酸エステル、基材樹脂としてノボラックを用いた従来の非化学増幅型のポジ型レジストに比べて、解像性及び感度に優れることから、多数の化学増幅型ポジ型レジストが提案されており、既にデザインルール0.25~0.18μmプロセスで実用に供されている。他方、半導体素子については、集積度を大きくする傾向が高まり、デザインルール0.15μm付近のLSIの量産が進められるに伴って、KrFエキシマ用レジストとして、0.12~0.18μm程度のラインアンドスペースパターン、ホールパターン、孤立パターンなどの各種レジストパターンが要望されるようになってきた。

【0003】 ところで、化学増幅型のポジ型レジストにジビニルエーテル化合物を添加したいわゆるクロスリンタイプのレジストが知られている(特開平6-148889号公報、特開平6-230574号公報、特開平8-62844号公報及び特開平9-274320号公報)。

【0004】 このレジストは基板上に塗布、乾燥してレジスト膜を形成する際(ブレイク)に、ジビニルエーテル化合物と基材樹脂成分が熱架橋し、次いで露光とこ

れに続く加熱処理により、酸発生剤から発生した酸が、酸解離性基及びプレベークの際に形成された架橋を分解するため、アルカリ現像液に対する露光部と未露光部のコントラストが向上し、高解像性及び耐ドライエッチング性が優れたレジストパターンを与える。

【0005】しかしながら、このようなクロスリンタイプの化学増幅型のポジ型レジストには、レジスト組成物調製時の解像性、レジストパターン形状、感度などが数時間から数日間経過後には劣化するという欠点がある。

【0006】また、最近、通常の露光、露光後加熱、現像のリソグラフィプロセスを経てレジストパターンを形成した後、レジストパターンを加熱によりフローさせ、現像後のレジストパターンサイズより微細化したレジストパターンを形成させるプロセス、いわゆるサーマルフロープロセスが提案されている（特開2000-188250号公報）。

【0007】このサーマルフロープロセスは、既存のレジスト材料を用いて微細化を行なうことができ、高額な投資を行わずに微細化の要求にこたえることができるという長所があるが、現像後のレジストパターンを加熱によりフローさせ、レジストパターンを小さくする際、温度におけるレジストパターンサイズの変化量のコントロールがむずかしいという問題があり、これに適合した化学増幅型レジストは得られていないのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、解像性及び耐エッチング性に優れ、サーマルフロープロセスにより単位温度当りの寸法変化量が小さいレジストパターンを与えることができ、かつ経時安定性の良好なポジ型レジスト組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、化学増幅型のポジ型レジスト組成物について鋭意研究重ねた結果、特定の基材樹脂成分に、架橋性ジビニルエーテル化合物、特定の原子から構成される有機カルボン酸及び有機アミンを含ませることにより、解像性及び経時安定性が良好で、耐エッチング性に優れ、サーマルフロープロセスにより単位温度当りの寸法変化量が小さいレジストパターンを与えるポジ型レジスト組成物が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0010】すなわち、本発明は、(A)その中に存在するフェノール性水酸基若しくはカルボキシル基の少なくとも一部の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン系共重合体の少なくとも1種からなる基材樹脂成分、(B)放射線の照射により酸を発生する化合物、(C)架橋性ジビニルエーテル化合物、(D)炭素原子と酸素原子と水素原子のみから構成された有機カルボン酸及び(E)有機アミンを含有してなるポジ型レジスト組成物、及び上記ポジ型レジスト組成物を基板上に

塗布し、乾燥してレジスト膜を設ける工程、マスクパターンを介して上記レジスト膜を露光させる工程、露光後のレジスト膜を加熱処理する工程、次いでレジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程、このレジストパターンを加熱してフローさせることによりレジストパターンサイズを現像直後のサイズより縮小させる工程からなるレジストパターン形成方法を提供するものである。

【0011】

10 【発明の実施の形態】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、(A)その中に存在するフェノール性水酸基若しくはカルボキシル基の少なくとも一部の水素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン系共重合体の少なくとも1種からなる基材樹脂成分を含むものである。

【0012】この(A)成分の基材樹脂成分は、酸解離性基がアルカリに対する溶解抑制能を有し、露光前はアルカリに対して不溶であるが、露光後、露光部では酸発生剤から発生した酸の作用により酸解離性基が解離し、アルカリ水溶液への溶解度が増大する。この酸解離性基については特に制限はないが、酸解離性、耐熱性、パターン形状を考慮すると低級アルコキシアルキル基、第三級アルコキシカルボニル基、第三級アルコキシカルボニルアルキル基、第三級アルキル基及び環状エーテル基などが好ましい。

【0013】この低級アルコキシアルキル基としては、例えば1-エトキシ-1-エチル基、1-メトキシ-1-プロピル基など、第三級アルコキシカルボニル基としては、例えばtert-ブトキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基など、第三級アルコキシカルボニルアルキル基としては、例えばtert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-ブトキシカルボニルエチル基、tert-アミルオキシカルボニルメチル基、tert-アミルオキシカルボニルエチル基など、第三級アルキル基としては、例えばtert-ブチル基、tert-アミル基など、環状エーテル基としては、例えばテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基などがある。

【0014】したがって、(A)の基材樹脂成分としては、例えば水酸基の10～60%の水素原子が低級アルコキシアルキル基、第三級アルコキシカルボニル基、第三級アルコキシカルボニルアルキル基、環状エーテル基から選ばれる少なくとも1つの酸解離性基で置換されたポリヒドロキシスチレンなどがある。この中で好ましいのは、水酸基の10～60%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたポリヒドロキシスチレン、水酸基の10～60%の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換されたポリヒドロキシスチレン、水酸基の10～60%の水素原子がtert-ブトキシカルボニルメチル基で置換されたポリヒドロキシスチレン、水酸

基の10～60%の水素原子がtert-ブチル基で置換されたポリヒドロキシスチレン、水酸基の10～60%の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換されたポリヒドロキシスチレンである。

【0015】また、水酸基の水素原子が第三級アルキルオキシカルボニル基、第三級アルキル基及び環状エーテル基から選択される酸解離性基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49モル%、水酸基の水素原子がアルコキシアルキル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49モル%及びヒドロキシスチレン単位2～80モル%の共重合体が挙げられる。このようなものとしては、水酸基の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49モル%、水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49モル%及びヒドロキシスチレン単位2～80モル%の共重合体、水酸基の水素原子がtert-ブチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49モル%、水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49モル%及びヒドロキシスチレン単位2～80モル%の共重合体、水酸基の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49モル%、水酸基の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたヒドロキシスチレン単位10～49モル%及びヒドロキシスチレン単位2～80モル%の共重合体などが挙げられる。

【0016】さらに、カルボキシル基の水素原子が酸解離性基で置換された(メタ)アクリル酸エステル単位とヒドロキシスチレン単位とスチレン単位を含む重合体の例としては、カルボキシル基の水素原子がtert-ブチル基で置換された(メタ)アクリル酸エステル単位2～30モル%とヒドロキシスチレン単位40～80モル%とスチレン単位10～40モル%を含む重合体、カルボキシル基の水素原子が1-エチルシクロヘキシル基で置換された(メタ)アクリル酸エステル単位2～30モル%とヒドロキシスチレン単位40～80モル%とスチレン単位10～40モル%を含む重合体などが挙げられる。これらの重合体又は共重合体の質量平均分子量としては、2000～50000、好ましくは5000～25000である。また、分子量分布(Mw/Mn)は1.0～5.0、好ましくは1.0～2.0である。

【0017】これらの重合体又は共重合体は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。この場合、(a₁)その中に存在するフェノール性水酸基の一部の水素原子がアルコキシアルキル基の中から選ばれる少なくとも1種の酸解離性基で置換されたポリヒドロキシスチレンと、(a₂)その中に存在するフェノール性水酸基の一部の水素原子が第三級アルコキシカルボニル基、第三級アルキル基及び環状エーテル基の中から選ばれる少なくとも1種の酸解離性基で置換されたポリ

ヒドロキシスチレンとの混合物からなり、(a₁)と(a₂)との混合比が質量比で2:8ないし9:1、特に4:6ないし9:1のものが好ましい。

【0018】このようなものとしては、水酸基の10～60%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換されたポリヒドロキシスチレンと水酸基の10～60%の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換されたポリヒドロキシスチレン、水酸基の10～60%の水素原子がtert-ブチル基で置換されたポリヒドロキシスチレン、又は水酸基の10～60%の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換されたポリヒドロキシスチレンとの混合物などが挙げられる。

【0019】また、本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物においては、(B)放射線の照射により酸を発生する化合物(以下酸発生剤と称する)としては、従来化学増幅型ポジレジストにおいて使用される公知の酸発生剤の中から適宜選択して用いることができるが、特に好ましいのはジアゾメタン系酸発生剤、炭素数1～15のフルオロアルキルスルホン酸イオンのオニウム塩である。

【0020】このジアゾメタン類の例としては、ビス(p-トルエンスルホンル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホンル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホンル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホンル)ジアゾメタンなどを挙げることができる。また、このようなオニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートなどを挙げることができるが、特にジフェニルヨードニウムビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネートが好ましい。

【0021】この(B)成分の酸発生剤は、単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせ用いてもよい。その含有量は、前記(A)成分100質量部に対し、通常1～20質量部の範囲で選ばれる。この酸発生剤が1質量部未満では像形成ができにくいし、20質量部を超えると均一な溶液とならず、保存安定性が低下する。

【0022】本発明においては、(C)成分として架橋性ジビニルエーテル化合物を含有させることが必要であるが、このものはレジスト基板上に塗布し、乾燥してレジスト膜を形成する際、基材樹脂成分と熱架橋するものであればよく、特に制限はない。特に好ましいのは

(C)成分が、一般式

$X-(O-CH=CH_2)$ 。

(式中のXは2～4個の水酸基をもち、かつ酸素原子で中断されていてもよい炭化水素基から少なくとも2個の水酸基を除いた残基、nは2～4の整数である)で表わされるジビニルエーテル化合物である。

【0023】このXは、炭素数1～8の直鎖状又は枝分かれ状のアルキレン基又は炭素数4～6の脂環式基を有する炭素数6～8のアルキレン基である。このようなものとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 3-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルなどを挙げるができる。これらの中で特に好ましいのはシクロヘキサジメタノールジビニルエーテルのような脂環式基を有するアルキレングリコールのジビニルエーテルである。

【0024】この(C)成分の架橋性ジビニルエーテル化合物は、前記(A)成分100質量部に対し、通常0.1～25質量部の範囲で選ばれ、好ましくは1～15質量部である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0025】また、本発明における(D)成分として、炭素原子と酸素原子と水素原子のみから構成された有機カルボン酸を用いるが、これは含窒素置換基を含まないものであることが必要であり、未置換又は水酸基で置換された飽和若しくは不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸及び芳香族カルボン酸の中から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

【0026】この飽和脂肪族カルボン酸としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、ドデカン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などが、不飽和脂肪族カルボン酸としては、例えばアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、メタクリル酸、4-ペンテン酸、プロピオン酸、2-ブチン酸、マレイン酸、フマル酸、アセチレンカルボン酸などが、脂環式カルボン酸としては、例えば1, 1-シクロヘキサジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、1, 1-シクロヘキシルジ酢酸などが、芳香族カルボン酸としては、例えばp-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-ニトロ安息香酸、2-ニトロ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2,

5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 6-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などがそれぞれ挙げられる。これらのうち、好ましいのは、マレイン酸、マロン酸、ドデカン酸及びサリチル酸である。

【0027】この(D)成分の有機カルボン酸は、前記(A)成分100質量部に対し、通常0.01～5質量部、好ましくは0.05～1質量部の範囲で用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0028】本発明における(E)成分の有機アミンとしては、第二級又は第三級脂肪族アミンが好ましい。このようなものとしては、例えばジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-tert-ブチルアミン、トリベンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなどがある。これらの中で好ましいのは、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなどのジアルカノールアミン又はトリアルカノールアミンである。

【0029】この(E)成分の有機アミンは、前記(A)成分100質量部に対し、通常0.01～1質量部、好ましくは0.05～0.7質量部の範囲で用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0030】本発明のポジ型レジスト組成物は、その使用に当って、上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。この際用いる溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンなどの環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げるができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0031】本発明組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤

などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0032】次に、本発明のレジストパターンの形成は、公知のレジストパターン形成方法を用いて行うことができる。この形成方法としては、シリコンウエーハのような支持体上に、又は必要に応じ反射防止膜を設けた支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピンナーなどで塗布し、乾燥してレジスト膜を設ける工程、これにKrF露光装置などにより、KrFエキシマレーザー光を所望のマスクパターンを介して照射して像形成露光した

後、加熱処理する工程、次いでこれを0.1~10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する工程、さらにこのレジストパターンを加熱してフローさせることにより、レジストパターンサイズを現像直後のサイズより縮小させる工程からなる。本発明を好適に行うには、本発明のポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、乾燥してレジスト膜を設ける際、80~150℃で30~120秒間乾燥させる。

【0033】次いで、露光後のレジストパターンをホットプレート上で90~150℃で30~120秒間、後加熱する。また、レジストパターンサイズを現像直後のサイズより縮小させるには、ホットプレート上で110~180℃の温度において、130~180秒間加熱する。

【0034】本発明のポジ型レジスト組成物は、(C)

成分としての架橋性ジビニルエーテル化合物を含むが、これにより経時安定性の低下を引き起こす。本発明においては、(D)成分及び(E)成分を併用することにより、経時変化の低下を抑制する。そして、サーマルフロー工程において、レジストパターンの架橋が進行して、高分子量化が起こり、高い耐ドライエッチング性が得られる上に、単位温度当りの寸法変化量が小さくコントロールされる。この単位温度当りの寸法変化量は15nm/℃以下、好ましくは5nm/℃以下である。

【0035】

【発明の効果】本発明によると、経時安定性及び解像性が良好で、かつサーマルフロープロセスにより、単位温度当りのサイズの変化量が小さくコントロールされたレジストパターンを与えるポジ型レジスト組成物が得られる。

【0036】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0037】なお、ポジ型レジスト組成物の物性はそれぞれ次のようにして求めた。

(1) 感度：レジスト調整後、24時間経過後の試料をスピンナーを用いて反射防止膜SWK-EX2(東京応化工業社製、商品名)が0.12μmの膜厚に設けられ

たシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して膜厚0.5μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置FPA-3000EX3(キャノン社製)を用いて、KrFエキシマレーザー光をマスクを介して1mJ/cm²ずつドーズ量を加え露光したのち、110℃、90秒間加熱処理し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感度としてmJ/cm²単位で測定した。

【0038】(2) レジストパターン形状：上記(1)の工程で得られるラインアンドスペース0.25μmレジストパターン形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により評価した。矩形形状のものをA、テーパー形状のものをB、トップが丸みを帯び裾引きの形状をCとして評価した。

【0039】(3) 解像度：上記(1)の工程により得られるラインアンドスペースパターンの限界解像度を調べた。

【0040】(4) サーマルフロー特性：上記(1)の工程で得られるコンタクトホール0.25μmレジストパターンを加熱し、0.15μmとしてフローレート(1℃当りのレジストパターンサイズの変化量)をnm/℃で表わし、5nm/℃以下を◎、5を超え15nm/℃以下を○、15nm/℃を超える場合を×として評価した。

【0041】(5) 経時安定性：上記(1)~(3)工程において、試料をレジスト調整後、24日間経過後のものに代えた以外は、同様にして感度、レジストパターン形状及び解像度を調べた。

【0042】実施例1

水酸基の39%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン75質量部と、水酸基の36%の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン25質量部の混合物に、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン5質量部、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル5質量部、サリチル酸0.1質量部、トリエチルアミン0.2質量部を加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート490質量部に溶解し、孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。このものについての特性を表1に示す。

【0043】実施例2

実施例1において、水酸基の36%の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレンを用いずに、水酸基の39%の水素原子が1-エトキシ

エチル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレンのみを100質量部用いたこと以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものについての特性を表1に示す。

【0044】実施例3

実施例1における樹脂混合物の代りに、水酸基の39%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン50質量部、水酸基の30%の水素原子がテトラヒドロピラニル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン50質量部の混合物を用いた以外は実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものについての特性を表1に示す。

【0045】実施例4

実施例1における樹脂混合物の代りに、水酸基の39%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン60質量部、水酸基の30%の水素原子がtert-ブチル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン40質量部の混合物を用いた以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。このものについての特性を表1に示す。

【0046】実施例5

実施例1における樹脂混合物の代りに、質量平均分子量10,000のヒドロキシスチレン65モル%とスチレン20モル%とtert-ブチルアクリレート15モル*

*%の共重合体60質量部と、質量平均分子量10,000のヒドロキシスチレン75モル%とスチレン20モル%とtert-ブチルアクリレート5モル%の共重合体40質量部との混合物に代えた以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。このものについての特性を表1に示す。

【0047】比較例1

実施例1において、サリチル酸を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものの物性を表1に示す。

【0048】比較例2

実施例1において、トリエチルアミンを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものの物性を表1に示す。

【0049】比較例3

実施例2において、サリチル酸を用いなかったこと以外は、実施例2と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものの物性を表1に示す。

【0050】比較例4

実施例2において、トリエチルアミンを用いなかったこと以外は、実施例2と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものの物性を表1に示す。

【0051】比較例5

実施例1において、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルを用いなかったこと以外は実施例1と同様にして、ポジ型レジスト組成物を調製した。このものの物性を表1に示す。

【0052】

【表1】

		感 度 (mJ/cm ²)		レジストパターン 形 状		解 像 度 (μm)		サーマルフロー 特性
		(1)	(1')	(2)	(2')	(3)	(3')	
実 施 例	1	45	45	矩 形	矩 形	0.19	0.19	◎
	2	47	47	矩 形	矩 形	0.18	0.18	○
	3	45	45	矩 形	矩 形	0.19	0.19	◎
	4	45	45	矩 形	矩 形	0.20	0.20	◎
	5	25	25	矩 形	矩 形	0.19	0.19	◎
比 較 例	1	30	30	逆テーパ ー形状	逆テーパ ー形状	0.24	0.24	○
	2	20	33	台 形 状	台 形 状	0.25	0.25	○
	3	20	20	逆テーパ ー形状	逆テーパ ー形状	0.23	0.23	×
	4	18	28	台 形 状	台 形 状	0.23	0.23	×
	5	35	35	矩 形	矩 形	0.20	0.21	△

【0053】表中の(1)と(1')、(2)と(2')及び(3)と(3')とは同じ測定を2回繰り返した結果を示す。

【手続補正書】

【提出日】平成13年9月13日(2001.9.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物及びそれを用いたレジストパターン形成方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 (A) その中に存在するフェノール性水酸基若しくはカルボキシル基の少なくとも一部の酸素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシシチレン系共重合体の少なくとも1種からなる基材樹脂成分、(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 架橋性ポリビニルエーテル化合物、(D) 炭素原子と酸素原子と酸素原子のみから構成されたカルボン酸及び(E) 有機アミンを含有してなるポジ型レジスト組成物。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項6

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項6】 (C) 成分が、一般式

$$X-(O-CH=CH_2)_n$$

(式中のXは2~4個の水酸基をもち、かつ酸素原子で中断されていてもよい炭化水素基から少なくとも2個の水酸基を除いた残基、nは2~4の整数である)で表わされるポリビニルエーテル化合物である請求項1ないし5のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項9

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項9】 未置換又は水酸基で置換された飽和若しくは不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸及び芳香族カルボン酸が、マレイン酸、マロン酸、ドデカン酸及びo-ヒドロキシ安息香酸である請求項8記載のポジ型レジスト組成物。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、化学増幅型のポジ型レジスト組成物について鋭意研究を重ねた結果、特定の基材樹脂成分に、架橋性ポリビニルエーテル化合物、特定の原子から構成されるカルボン酸及び有機アミンを含ませることにより、解像性及び経時安定性が良好で、耐エッチング性に優れ、サーマルフロープロセスにより単位温度当りの寸法変化量が小さいレジストパターンを与えるポジ型レジスト組成物が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】すなわち、本発明は、(A) その中に存在するフェノール性水酸基若しくはカルボキシル基の少なくとも一部の酸素原子が酸解離性基で置換されたヒドロキシシチレン系共重合体の少なくとも1種からなる基材樹脂成分、(B) 放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 架橋性ポリビニルエーテル化合物、(D) 炭素原子と酸素原子と酸素原子のみから構成されたカルボン酸及び(E) 有機アミンを含有してなるポジ型レジスト組成物、及び上記ポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、乾燥してレジスト膜を設ける工程、マスクパターンを介して上記レジスト膜を露光させる工程、露光後のレジスト膜を加熱処理する工程、次いでレジスト膜をアルカリ現像してレジストパターンを形成する工程、このレジストパターンを加熱してフローさせることによりレジストパターンサイズを現像直後のサイズより縮小させる工程からなるレジストパターン形成方法を提供するものである。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】この低級アルコキシアルキル基としては、例えば1-エトキシエチル基、1-メトキシプロピル基など、第三級アルコキシカルボニル基としては、例えばtert-ブトキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基など、第三級アルコキシカルボニルアルキル基としては、例えばtert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-ブトキシカルボニルエチル基、tert-アミルオキシカルボニルメチル基、tert-アミルオキシカルボニルエチル基など、第三級アルキル基としては、例えばtert-ブチル基、tert-アミル基など、環状エーテル基としては、例えばテトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基などがあ

る。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】本発明においては、(C)成分として架橋性ポリビニルエーテル化合物を含有させることが必要であるが、このものはレジスト基板上に塗布し、乾燥してレジスト膜を形成する際、基材樹脂成分と熱架橋するものであればよく、特に制限はない。特に好ましいのは

(C)成分が、一般式

$X-(O-CH=CH_2)_n$

(式中のXは2～4個の水酸基をもち、かつ酸素原子で中断されていてもよい炭化水素基から少なくとも2個の水酸基を除いた残基、nは2～4の整数である)で表わされるポリビニルエーテル化合物である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】このXは、炭素数1～8の直鎖状又は枝分かれ状のアルキレン基又は炭素数4～6の脂環式基を有する炭素数6～8のアルキレン基である。このようなものとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,3-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンタングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルなどを挙げることができる。これらの中で特に好ましいのはシクロヘキサジメタノールジビニルエーテルのような脂環式基を有するアルキレングリコールのジビニルエーテルである。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】この(C)成分の架橋性ポリビニルエーテル化合物は、前記(A)成分100質量部に対し、通常0.1～25質量部の範囲で選ばれ、好ましくは1～15質量部である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】また、本発明における(D)成分として、炭素原子と酸素原子と水素原子のみから構成されたカルボン酸を用いるが、これは含窒素置換基を含まないのであることが必要であり、未置換又は水酸基で置換された飽和若しくは不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸及び芳香族カルボン酸の中から選ばれた少なくとも1種が用いられる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】この飽和脂肪族カルボン酸としては、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、ドデカン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸などが、不飽和脂肪族カルボン酸としては、例えばアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、メタクリル酸、4-ペンテン酸、2-ブチン酸、マレイン酸、フマル酸、アセチレンカルボン酸などが、脂環式カルボン酸としては、例えば1,1-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,1-シクロヘキサジ酢酸などが、芳香族カルボン酸としては、例えばp-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシ-3-ニトロ安息香酸、2-ニトロ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などがそれぞれ挙げられる。これらのうち、好ましいのは、マレイン酸、マロン酸、ドデカン酸及びo-ヒドロキシ安息香酸である。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】この(D)成分のカルボン酸は、前記(A)成分100質量部に対し、通常0.01～5質量部、好ましくは0.05～1質量部の範囲で用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】本発明のポジ型レジスト組成物は、(C)成分としての架橋性ポリビニルエーテル化合物を含むが、これにより経時安定性の低下を引き起こす。本発明においては、(D)成分及び(E)成分を併用することにより、経時変化の低下を抑制する。そして、サーマルフロー工程において、レジストパターンの架橋が進行して、高分子量化が起こり、高い耐ドライエッチング性が得られる上に、単位温度当りの寸法変化量が小さくコントロールされる。この単位温度当りの寸法変化量は15nm/°C以下、好ましくは5nm/°C以下である。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】(2)レジストパターン形状：上記(1)の工程で得られるラインアンドスペース0.25μmレジストパターン形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により評価した。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】(4)サーマルフロー特性：上記(1)の工程で得られるコンタクトホール0.25μmレジストパターンを加熱し、0.15μmとしてフローレート(1°C当りのレジストパターンサイズの変化量)をnm/°Cで表わし、5nm/°C以下を◎、5を超え15nm/°C以下を○、15nm/°Cを超える場合を×として評価した。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】実施例1

水酸基の39%の水素原子が1-エトキシエチル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン75質量部と、水酸基の36%の水素原子がtert-ブトキシカルボニル基で置換された質量平均分子量10,000、分散度1.2のポリヒドロキシスチレン25質量部の混合物に、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン5質量部、1,4-シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル5質量部、o-ヒドロキシ安息香酸0.1質量部、トリエチルアミン0.2質量部を加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート490質量部に溶解し、孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。このものについての特性を表1に示す。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】比較例1

実施例1において、o-ヒドロキシ安息香酸を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものの物性を表1に示す。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】比較例3実施例2において、o-ヒドロキシ安息香酸を用いなかったこと以外は、実施例2と同様にしてポジ型レジスト組成物を調製した。このものの物性を表1に示す。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正内容】

【0052】

【表1】

		感 度 (mJ/cm ²)		レジストパターン 形 状		解 像 度 (μm)		サーマルフロ ー特性
		(1)	(1')	(2)	(2')	(3)	(3')	
実 施 例	1	45	45	矩 形	矩 形	0.19	0.19	◎
	2	47	47	矩 形	矩 形	0.18	0.18	○
	3	45	45	矩 形	矩 形	0.19	0.19	◎
	4	45	45	矩 形	矩 形	0.20	0.20	◎
	5	25	25	矩 形	矩 形	0.19	0.19	◎
比 較 例	1	30	30	逆テーパ ー形状	逆テーパ ー形状	0.24	0.24	○
	2	20	33	台 形 状	台 形 状	0.25	0.25	○
	3	20	20	逆テーパ ー形状	逆テーパ ー形状	0.23	0.23	×
	4	18	28	台 形 状	台 形 状	0.23	0.23	×
	5	35	35	矩 形	矩 形	0.20	0.21	×

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正内容】

*【0053】表中の(1)と(1')、(2)と(2')及び(3)と(3')とはレジスト調製後24時間経過後及び24日間経過後に同じ測定を行った結果を示す。

*

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C08K 5/17		C08K 5/17	
C08L 25/18		C08L 25/18	
G03F 7/004	501	G03F 7/004	501
7/40	511	7/40	511
H01L 21/027		H01L 21/30	502R

(72)発明者 川名 大助

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 嶋谷 聡

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA09 AB16 AC04 AC08
AD03 BC23 BE00 BE07 BE10
BF15 BG00 BJ00 CB43 CB45
CC17 CC20 FA12 FA17 FA33
2H096 AA25 BA11 EA03 EA05 FA01
GA08 HA05 LA17
4J002 BC121 ED027 EF028 EF048
EF078 EF098 EN019 EN029
EN109 EQ016 EV296 GP03
4J011 PA65 PC02 QA11 UA06 VA01
WA01
4J026 AA20 BA17 DB36 FA05 FA09
GA06 GA07

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)